

526,453

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 02 MAR 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/028258 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A22C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010500

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. September 2003 (22.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 44 088.3 23. September 2002 (23.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): KALLE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingaus-
trasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIG, Martina
[DE/DE]; Winzerstrasse 3, 65207 Wiesbaden (DE).
FERON, Bernhard [DE/DE]; Herrngartenstrasse
3, 65185 Wiesbaden (DE). FRITZ, Hans-Gerhard
[DE/DE]; Gotenweg 10, 73066 Uhingen (DE).

(74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei
Zounek, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTILAYERED, TUBE-SHAPED FOOD BARRIER WRAPPERS HAVING TRANSFER PROPERTIES

(54) Bezeichnung: MEHRSCICHTIGE, SCHLAUCHFÖRMIGE NAHRUNGSMITTEL-BARRIEREHÜLLE MIT
TRANSFEREIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: Disclosed is a tube-shaped food wrapper, particularly a sausage wrapper, comprising at least two layers. The inner layer facing the food is provided with a matrix made of an organic, thermoplastic polymer material and a powdered organic filler which is embedded therein and contains a food additive that can be transferred to the filling material. The organic filler preferably consists of a carrageenan powder while the food additive preferably consists of a liquid smoke. At least one additional layer has barrier properties, i.e. is provided with a reduced permeability to water vapor and/or atmospheric oxygen. Layers based on polyolefin or polyamide are particularly suitable for said at least one additional layer.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben ist eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, insbesondere eine Wursthülle, die mindestens zwei Schichten umfasst. Die innere, dem Lebensmittel zugewandte Schicht umfasst eine Matrix aus einem organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin, einen pulverförmigen organischen Füllstoff, der einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoff enthält. Der organische Füllstoff ist bevorzugt ein Carrageenan-Pulver, der Nahrungsmittelzusatzstoff bevorzugt ein Flüssigrauch. Mindestens eine weitere Schicht hat Barriereigenschaften, d.h. sie weist eine geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf und/oder Luftsauerstoff auf. Geeignet dafür sind insbesondere Schichten auf Basis von Polyolefin oder Polyamid.

WO 2004/028258 A1

Mehrschichtige, schlauchförmige Nahrungsmittel-Barrierehülle mit Transfer-eigenschaften

5 Die Erfindung betrifft eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Barriere-wirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die 2 oder mehr Schichten aufweist und in der Lage ist, einen Nahrungsmittelzusatzstoff aufzunehmen, zu speichern und an das Füllgut abzugeben.

10 Nahrungsmittelhüllen der genannten Art sind prinzipiell bekannt. Das sind beispielsweise Verpackungsfolien für Fleisch-, Wurst- oder Fischprodukte, die mit einem Farbstoff und Stärke oder einem Stärkederivat als Farbstoffträger versehen sind. Beim Erhitzen geht der Farbstoff dann zumindest teilweise auf das Nahrungsmittel über (DE 296 00 547 U1). Bekannt ist auch eine
15 Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, die auf der dem Nahrungsmittel zuge-wandten Seite eine Schicht aufweist, die eine Geschmacks- bzw. Aroma-komponente und ein Polysaccharid oder Protein als Bindemittel enthält (WO 98/31731; EP-A 986 957). Die Trägerschicht der Folie besteht dabei aus Polyolefin, Polyester, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polystyrol.

20 In der JP-A 139401/2000 ist eine Folie offenbart, mit der sich Lebensmittelfarbe auf Wurstbrät, Schinken oder ähnliche Nahrungsmittel übertragen läßt. Die Folie weist dazu eine Beschichtung auf, die neben einem Lebensmittelfarbstoff noch einen eßbaren Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Propylenglykol, enthält.

25 In der DE 198 46 305 A1 ist schließlich eine Barrierefolie aus Kunststoffmaterial beschrieben, die Schichten auf Basis von Polyamid wie auch von Polyolefin umfaßt und auf der Innenseite mit einer Lage aus einem gewebten, gewirkten oder gestrickten, saugfähigen, mit Farb- oder Aromastoffen getränkten Material
30 verbunden ist. Beim Kochen oder Brühen werden diese Stoffe von der Innenlage auf das Nahrungsmittel übertragen. Die saugfähige Innenlage ist dabei mit der

Kunststoff-Barrierehülle verklebt. Schlauchförmige Hüllen lassen sich aus der Folie durch Heißsiegeln oder Kleben herstellen.

5 Die nicht vorveröffentlichte DE 102 17 132 offenbart eine Nahrungsmittel-Doppelhülle, d.h. eine Hülle, die zwei übereinander liegende, nur in ihrem jeweiligen Anfangsbereich mechanisch miteinander verbundene Hüllen umfaßt. Dabei übernimmt die äußere Hülle im wesentlichen die Barrierefunktion und verleiht der Gesamtkonstruktion auch den überwiegenden Anteil an mechanischer Stabilität, während die innere Hülle als intermediärer Träger für einen
10 Nahrungsmittelzusatzstoff dient.

Die bekannten schlauchförmigen Hüllen mit einem übertragbaren Nahrungsmittelzusatzstoff haben verschiedene Nachteile. Sie sind entweder nur nach sehr aufwendigen Verfahren herstellbar (das gilt beispielsweise für die Hülle mit
15 der Innenlage aus einem saugfähigen Material) oder sie können den Nahrungsmittelzusatzstoff nicht in der gewünschten Menge speichern und übertragen.

Es besteht daher nach wie vor die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle, vorzugsweise eine Wursthülle, zur Verfügung zu stellen, die besonders wenig durchlässig ist für Sauerstoff und Wasserdampf. Sie soll das Füllgut zuverlässig gegen das Eindringen von Keimen und Pilzen schützen. Darüber hinaus soll sie in der Lage sein, einen Nahrungsmittelzusatzstoff, insbesondere einen Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsstoff, in einer besonders wirkungsvollen
25 Menge aufzunehmen, zu speichern und diesen nach dem Befüllen im Zuge einer physikalischen und/oder thermischen Nachbehandlung (z.B. Brühen, Kochen oder Bedampfen) auf die Oberfläche und/oder auf das Volumen des Füllgutes (z.B. Brät, Wurstmasse, Fleischmasse) zu übertragen. Die Nahrungsmittelhülle soll sich schließlich auch wirtschaftlich und betriebssicher, möglichst in
30 kontinuierlich ablaufenden Verfahren, herstellen und verarbeiten lassen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Innenschicht, die eine Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoffmaterial und, verteilt darin, einen organischen Füllstoff umfaßt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine mindestens zweischichtige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Barrierewirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die in der Lage ist, einen Nahrungsmittel-

10 zusatzstoff aufzunehmen, zu speichern und an das Füllgut abzugeben und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die innere, dem Nahrungsmittel zugewandte Schicht eine Matrix aus einem organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin, mindestens einen pulverförmigen organischen Füllstoff umfaßt, der mindestens einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittel-

15 zusatzstoff enthält. Der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ist dabei insbesondere ein Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium.

20 Der organische Füllstoff quillt in einem Temperaturbereich von größer als 0°C bis zu weniger als 40°C unter Einwirkung fluiden Systeme (z.B. wäßrige Systeme, wäßrige Lösungen oder Suspensionen, andere niederviskose Medien) zunächst unter Vergrößerung seines Volumens. Er nimmt auf diese Weise den transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoff auf und speichert ihn. Nach dem

25 Einfüllen des Lebensmittels löst er sich unter Einwirkung von Feuchtigkeit, Wasserdampf oder anderen Fluiden beim Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von mehr als 40°C bis zu weniger als 100°C zumindest partiell auf und überträgt die gespeicherten Zusatzstoffe auf das Nahrungsmittel. Geeignete

30 Füllstoffe sind besonders Naturstoffe, wie Carrageenan, Agar, Sojabohnen-Proteine, Johannisbrotkernmehl, native, destrukturierte und/oder modifizierte Stärken sowie Mischungen der vorgenannten Substanzen. Der organische Füllstoff läßt sich beispielsweise im Zuge eines Compoundierprozesses unter Verwendung eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischncken-

extruders in eine Thermoplastschmelze einmischen.

Die zu wählende Partikelgröße des Füllstoffs (vor der Zugabe des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs) hängt in erster Linie von der zu realisierenden Dicke der Füllstoffträgerschicht ab. Sie sollte für Schichtdicken s_F im Bereich von 60 bis 100 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 20 μm aufweisen, was im allgemeinen durch eine Füllstoff-Fraktionierung erreicht werden kann. Für Schichtdicken im Bereich von 100 bis 200 μm darf der $d(0,5)$ -Wert durchaus auf 50 μm anwachsen. Je nach Materialart kann die Gestalt der einzelnen Füllstoffpartikel dabei von kugelförmig bis scheibenförmig, ellipsoid, nadelförmig oder auch unregelmäßig geformt variieren. Der Anteil des Füllstoffs beträgt zweckmäßig bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Innenschicht.

Der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ist unter technischen Normalbedingungen vorzugsweise flüssig. Besonders bevorzugt ist Flüssigrauch. Dabei kann es sich um einen natürlichen (d.h. einen sauren), einen im wesentlichen neutralen oder einen alkalisch gestellten Flüssigrauch handeln. Gegebenenfalls ist der Flüssigrauch von Teerbestandteilen befreit und/oder enthält Zusätze, insbesondere viskositätserhöhende Zusätze. Zu nennen als Additiv ist besonders Schellack, speziell Blätterschellack. Geeignete Flüssigrauchtypen sind kommerziell erhältlich. Weitere geeignete flüssige Medien sind Lösungen, speziell wässrige Lösungen von Lebensmittelfarbstoffen. Verwendbar sind auch flüssiges Grillhähnchenaroma und ähnliche flüssige Aromen.

Der Anteil des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs beträgt allgemein etwa 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt etwa 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des partikelförmigen Füllstoffs.

An die für die Innenschicht der Schlauchfolie einzusetzende Thermoplastmatrix werden folgende Anforderungen gestellt:

- Wasserdampfpermeationskoeffizient P_{H_2O} im Bereich von 3 bis 20 g/m² d;
- physiologische Unbedenklichkeit;
- Aufbereitungs- und Verarbeitungstemperatur des thermoplastischen Kunststoffs liegt im Bereich von 90 bis 180°C, bevorzugt von 110 bis 150 °C;
- Kristallitschmelztemperatur bzw. Fließtemperatur des thermoplastischen Kunststoffs beträgt etwa 80°C bis 110°C.

Unter Berücksichtigung aller dieser Kriterien erweist sich Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVA) als besonders geeigneter Matrixwerkstoff für die Schlauchfolieninnenschicht. Jedoch sind auch andere Thermoplaste denkbar, welche die vorstehend formulierten Kriterien erfüllen. Von den Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren (EVA) sind solche Typen bevorzugt, deren Vinylacetatanteil (VA-Anteil) zwischen 5 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% beträgt. Mit zunehmendem VA-Gehalt wächst der Permeationskoeffizient P_{H_2O} für Wasserdampf überproportional an, was sich für das Systemverhalten als vorteilhaft erweist. Andererseits sinkt mit wachsendem VA-Gehalt die Kristallitschmelztemperatur ab, was für den angestrebten Einsatzzweck nachteilig ist. Bedingt durch diesen gegensätzlichen Eigenschaftsverlauf erweisen sich solche EVA-Typen als besonders geeignet, deren VA-Gehalt etwa zwischen 18 und 34 Gew.-% liegt. Ferner können auch Gemische von EVA-Typen mit VA-Gehalten von 18 und 34 Gew.-% als Thermoplastmatrizes Anwendung finden, wobei der EVA-Typ mit dem geringeren VA-Anteil im Überschuß vorhanden sein soll. Eine prinzipielle Möglichkeit, auch EVA-Typen mit VA-Gehalten von mehr als 34 Gew.-% einzusetzen, ist weiter unten beschrieben.

Um eine gute Verbundhaftung zwischen der mit organischen Füllstoffen modifizierten Innenschicht und der sich in Radialrichtung anschließenden weiteren polymeren Funktionsschicht sicherzustellen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Polymermatrix im Zuge des Compoundierschrittes einen sog. Compatibilizer zuzumischen. Ein derartiger Compatibilizer, der in einem separaten Aufbe-

5 reitungsschritt generiert wird, kann beispielsweise aus dem Innenschicht-Matrixmaterial bestehen, dem nach einer Peroxidradikalinitiiierung zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 Gew.-%, Maleinsäureanhydrid oder ein alternatives Compatibilizermolekül (wie Glycidylmethacrylat, GMA) aufgepfropft wurden.

10 Sollen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetat-Gehalten von mehr als 34 Gew.-% verwendet werden, die hohe Werte beim Wasserdampfpermeations-Koeffizienten aufweisen, stehen diesem Bestreben zunächst die abgesenkten Kristallitschmelztemperaturen (weniger als 80°C) entgegen. So weist ein EVA-Typ mit einem VA-Gehalt von 40 Gew.-% eine Kristallitschmelztemperatur T_m von 50°C auf. Dieses Problem läßt sich dadurch lösen, daß dem Innenschicht-Matrixmaterial (z.B. EVA) in einem vorgeschalteten Compoundierschritt nach einer peroxidradikalischen EVA-Kettenaktivierung Organosilanmoleküle (z.B. Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan) aufgepfropft werden. Nach dem Ausformen des gepfropften Innenschichtmaterials im thermoplastischen Zustand erfolgt unter Einwirkung von Wassermolekülen im Zuge einer Hydrolysereaktion eine Silanolbildung. Eine anschließende Kondensationsreaktion führt zu einer Vernetzung des Matrixmaterials im Festzustand. Durch 20 die damit verbundene Ausbildung eines dreidimensionalen, kovalent verknüpften Raumnetzwerks können derartige Elastomere auch Temperaturen ausgesetzt werden, die deutlich über der Schmelztemperatur T_m des als Ausgangsmaterial verwendeten EVA-Typs liegen, ohne daß der Polymerwerkstoff zu fließen beginnt. Dieses Stoffverhalten resultiert aus dem genannten Vulkanisations- 25 schritt.

30 Im einfachsten Fall können die in liquider bzw. wäßriger Form vorliegenden Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedien auf die mit dem Füllgut in Kontakt kommende Oberfläche der Schlauchinnenschicht aufgetragen werden. Derartige Fluide, Suspensionen oder Emulsionen werden von den Füllstoffpartikeln unter gleichzeitigem Quellen derselben aufgenommen und dort

5 gespeichert. Nach dem Befüllen der Nahrungsmittelhüllen mit Brät, Wurst- oder Fleischmasse löst sich - ausgelöst durch einen Brüh- oder Bedampfungsprozeß - der organische Füllstoff, welcher die Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedien gespeichert enthält, zumindest partiell auf und überträgt seine Speicherstoffe auf die Oberfläche des Füllgutes.

10 Überraschend wurde gefunden, daß, bedingt durch die Füllstoff-Partikelgröße, die Übertragung außerordentlich gleichmäßig erfolgt. Als besonders vorteilhaft erweist sich, daß die physikalisch/thermische Nachbehandlung nicht zur Ausbildung eines Gelee-Absatzes zwischen Innenschichtoberfläche und Füllgutoberfläche führt.

15 Eine alternative, wirtschaftlich und prozeßtechnisch bevorzugte Lösung zur Integration des mindestens einen transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs in den jeweiligen organischen Füllstoff der Schlauchinnenschicht stellt sich wie folgt dar:

20 Eine abgewogene Menge des pulverförmigen organischen Füllstoffs wird in einen Innenmischer verbracht. Durch die Rotation der Mischflügel des Mixers wird das Pulverbett fluidisiert. Mit einer Dosierpumpe wird das flüssige Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium, langsam dosierend, dem Füllstoffpulver zugeführt, bis eine vorgegebene Konzentration, bezogen auf den organischen Füllstoff, erreicht ist. Durch den dynamischen Mischvorgang bedingt, wird das flüssige Additiv vom Füllstoff aufgenommen, ohne daß ein Verklumpen des Füllstoffpulvers selbst bei hohen Flüssigkeitskonzentrationen eintritt. Die Flüssigkeitszugabemengen können, je nach Aufbau des Konzentrats, 25 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Füllstoffmasse, betragen. Diese Gegebenheit ermöglicht ein genaues gravimetrisches Dosieren des beladenen Füllstoffs in den Zweischnckenextruder, in dem das homogene Einmischen des Füllstoffs in die Thermoplastmatrix erfolgt. 30 Das Ergebnis ist ein gefülltes, bereits mit den Additiven beladenes Thermoplast-

system, das sich direkt auf einer Coextrusionsanlage zur Schlauchinnenschicht weiterverarbeiten läßt.

5 Die organische Füllstoffe enthaltende Innenschicht ist mit einer zweiten Schicht der Schlauchfolie fest verbunden, wobei die letztere vorzugsweise eine Schicht auf Basis von Polyolefin(en) ist und als Barrierschicht gegen Wasserdampf wirkt. Besonders geeignete Polyolefine sind Polyethylene (speziell PE-HD, PE-LD, PE-LLD) sowie Polypropylen-Homo- und -Copolymere. Darüber hinaus sind auch Ethylen/Octen- und Ethylen/Hexencopolymere verwendbar.

10 Damit eine feste Schichthaftung zwischen Polyolefin- und Coextrudat-Außen- und -Innenschicht zustande kommt, empfiehlt sich gleichfalls die Zugabe eines sog. Compatibilizers. Hierbei handelt es sich um ein artgleiches Polyolefin, das mit 0,3 bis 5% MAH gegraftet ist und in Zugabemengen zwischen 1 und 10%,
15 bezogen auf das Polyolefin-Grundmaterial, zuaddiert wird.

Grundsätzlich ist es auch möglich, das gesamte Polyolefin, welches für die H₂O-Barrierschicht eingesetzt wird, im Zuge eines vorgeschalteten reaktiven Funktionalisierungsschrittes mit 0,2 bis 3% MAH oder äquivalenten
20 Kopplungsmolekülen (z.B. GMA) zu grafted.

Als Sauerstoffbarrierschicht, die als eine dritte Schicht verwirklicht werden kann, empfiehlt sich eine Schicht auf Basis von Polyamiden. Aufgrund einzu-
haltender Massetemperaturobergrenzen sind Copolyamide (PA6/PA6.6) oder PA12-Typen bevorzugt. Die auf die Polyolefinschicht aufgepfropften MAH-
25 Moleküle können an die Aminoendgruppen des Polyamids kovalent ankoppeln, so daß dadurch eine intensive Schichthaftung zustande kommt, die durch die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen noch verstärkt wird.

Als Stütz- und Barrierschichtverbund für die mit organischen Füllstoffen ange-
reicherte Innenschicht kann auch ein Schichtverbund mit dem Aufbau PA/PO/PA
30 zur Anwendung kommen. Eine weitere Möglichkeit, die angestrebten Barriere-

und Stützeigenschaften zu erzielen und die Schichtenzahl limitiert zu halten, besteht in der sogenannten Sperrschichttechnologie. Bei diesem Konzept werden spezielle Polyamidgranulate einem Polyethylen oder Polypropylen zugemischt, welche im Zuge laminarer Scherströmungsvorgänge zu dünnsten Schichten ausgestrichen und als überlappende Sperrlamellen in die PO-Matrix eingelagert werden. Derartige Labyrinthstrukturen bewirken eine deutliche Verbesserung der Barriereigenschaften. Damit die Ausbildung festhaftender PA-Sperrschichten gelingt und die Funktion des Labyrinth-Konzepts gewährleistet ist, müssen in bezug auf Werkstoffauswahl und Rezeptierung einige wichtige Grundforderungen erfüllt werden, die sich wie folgt umreißen lassen:

Die Fließtemperatur des als Barrierewerkstoff einzusetzenden niederkristallinen Polyamids soll geringfügig unterhalb der Extrusionstemperatur (diese beträgt allgemein 200 bis 215°C) des jeweiligen Polyolefins liegen. Polyamide mit einer solchen Fließtemperatur sind beispielsweise PA 6/66-Copolyamide.

Zur Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen Barriere- und Matrixschicht und damit zur Ausbildung festhaftender Schichtstrukturen hat sich die Verwendung eines Compatibilizers als zweckmäßig erwiesen, der Affinität zu den Polymeren in beiden angrenzenden Schichten aufweist. Ein geeigneter Compatibilizer läßt sich beispielsweise herstellen durch Funktionalisieren eines in der Matrix eingesetzten Polyolefins mit Maleinsäureanhydrid (MAH). Durch peroxid-radikalische Aktivierung des Polyolefins und anschließendes Aufpfropfen von Maleinsäureanhydrid auf die Kettenradikale entsteht ein Verträglichkeitsvermittler, der mit den Amino-Endgruppen der PA-Copolymere kovalente Bindungen eingehen und damit die Verträglichkeit und Haftfestigkeit der beiden Polymerkomponenten signifikant erhöht.

Mehrschichtfolienschläuche der vorbeschriebenen Art lassen sich in vorteilhafter Weise mit einem dem Fachmann an sich bekannten Schlauchfolien-Coextrusionsprozeß herstellen. Da aber die Innenschicht im Vergleich zu der PO- und

PA-Schicht mit relativ niedrigen Massetemperaturen (Z.B. $T_M = 130^\circ\text{-}140^\circ\text{C}$) extrudiert werden muß, ist eine Wärmetrennung innerhalb des einzusetzenden Coextrusionswerkzeugs unabdingbar notwendig.

- 5 Vor diesem Hintergrund haben sich Coextrusionswerkzeuge mit Scheibenwendelverteilersystemen als besonders vorteilhaft erwiesen, wobei zwischen den einzelnen Scheibenwendelverteilerplatten noch Wärmeisoler- bzw. Wärmedämmplatten zwischenschalten sind. Der Vorteil eines derartigen Konzeptes im Vergleich zu konventionellen auf zylindrische Dorne geschnittenen Wendelverteilersystemen besteht darin, daß jedem Verteilersystem ein diskretes, auf
10 den jeweiligen Kunststoff abgestimmtes Temperaturprofil aufgeprägt werden kann. In Verbindung mit einer zusätzlichen Dorntemperierung ist damit eine optimale thermische Prozeßführung möglich.
- 15 Die schlauchförmige Nahrungsmittelhülle gemäß der vorliegenden Erfindung eignet sich besonders als künstliche Wursthülle.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Prozente sind darin, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich,
20 Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

Als Innenschicht-Matrixmaterial wurde ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVA), Typ [®]EVATANE 28-03 der Firma ATOChem mit einem VA-Gehalt von 28 %
25 eingesetzt. In dieses wurde unter Verwendung eines Zweischnucken-Extruders, Typ ZE 25 der Firma Berstorff unfractioniertes Carrageenan-Pulver bei einer Aufbereitungstemperatur von 120 °C eincompoundiert. Der Masseanteil des EVA betrug 70 %, der des Füllstoffs 30 %. Bezogen auf den EVA-Gehalt des Compounds wurden noch 5 % eines Compatibilizers, Typ [®]Fusabond MC 190D
30 (EVA gepfropft mit 5 % MAH) der Fa. DuPont Europe zuaddiert. Aus dem daraus resultierenden Granulat wurden mit Hilfe einer Folienblasanlage der Fa.

Collin Schlauchfolien mit einer mittleren Foliendicke von 180 µm erzeugt. Auf die mit dem Füllgut in Kontakt kommende innere Oberfläche der Schlauchfolie wurde anschließend Flüssigrauch manuell aufgetragen. Der Flüssigrauch bestand aus

5

33,0 %	einer 4%igen wäßrigen NaOH-Lösung,
8,0 %	Schellack,
7,0 %	eines alkalisch gestellten Flüssigrauchs von Zesti Smoke,
48,9 %	Wasser,
10	1,0 % Alginat,
	1,0 % Kieselerde,
	1,0 % einer braunen Lebensmittelfarbe (Eurolake Brown HT) und
	0,1 % Citral.

15

Er wurde spontan von den inkorporierten Füllstoffpartikeln unter gleichzeitigem Quellen derselben aufgenommen und darin gespeichert.

20

Nach einer Lagerzeit von 3 bis 5 Tagen wurden Abschnitte der so präparierten Schlauchfolie mit Fleischwurstbrät gefüllt und dann bei 70 °C gebrüht. Durch den Brühvorgang wurde die Flüssigrauchfarbe und das Flüssigraucharoma durch partielles Lösen der Carrageenan-Partikel sehr gleichmäßig und nahezu vollständig auf das Brät übertragen. Die Proben waren frei von Geleeabsatz; die Hüllen ließen sich leicht vom Wurstbrät abziehen.

25

Beispiel 2:

30

Beispiel 1 wurde in der Weise abgewandelt, daß nunmehr das Matrixmaterial der Innenschicht aus einem EVA-Gemisch aus 45 % EVATANE, Typ 28-05 (VA-Gehalt: 28 %) und 55 % ELVAX, Typ 460 (VA-Gehalt: 18 %) der Fa. DuPont bestand. 70 % von diesem Gemisch wurden mit 30 % unfraktioniertem Carrageenan-Pulver versetzt und die resultierende Mischung mit Hilfe eines Zweischnecken-Extruders, Typ ZE 25, der Fa. Berstorff, unter Zugabe von 5 %

des Compatibilizers Fusabond MC 190 D (bezogen auf EVA-Gehalt) compoundiert. Die Schlauchfolienherstellung, die abschnittsweise Innenpräparation und Befüllung der Abschnitte erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Dank der rohstoffbedingten Anhebung der Kristallitschmelztemperatur des Matrixmaterials auf 87 °C konnten die Proben nunmehr bei 85 °C gebrüht werden, ohne daß die Hülle Schaden nahm oder beim Abziehen undefiniert zerriß. Durch die erhöhte Brühtemperatur reduzierte sich zum einen die Brühzeit, zum anderen wurde der Farb- und Aromastoff ohne jeden Geleeabsatz praktisch vollständig auf das Füllgut übertragen.

Beispiel 3:

In einem Innenmischer, Bauart Henschel, wurde Carrageenan-Pulver fluidisiert. Mit einer Membrandosierpumpe führte man dem Fluidmischer 80 % Flüssigrauch der beschriebenen Art, bezogen auf die eingebrachte Füllstoffmasse, zu. Der Flüssigrauch wurde von dem Carrageenan-Pulver spontan und ohne Klumpenbildung aufgenommen. Als Ergebnis dieses Präparationsschritts erhielt man ein „trockenes“ Pulver, das sich mit gravimetrischen Dosiereinrichtungen problemlos dosieren ließ. Das mit dem Flüssigrauch beaufschlagte Füllstoffpulver wurde zusammen mit dem im Beispiel 2 beschriebenen EVA-Gemisch dem Zweischnellen-Extruder, Typ ZE 25, zugeführt. Das Masseverhältnis von reinem Carrageenan-Pulver zu EVA-Gemisch lag bei 30 : 70. Zusätzlich zugegeben wurden wiederum 5 % des Compatibilizers [®]Fusabond MC 190 D (bezogen auf den EVA-Gehalt). Die Schlauchfolienherstellung und die Befüllung der Schlauchabschnitte erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Eine Präparation der Schlauchabschnitte durch manuelles Auftragen des Flüssigrauchs war nicht mehr erforderlich, da der Flüssigrauch bereits in ausreichender Menge im eincompoundierten Carrageenan-Pulver inkorporiert war. Bei einer Brühtemperatur von 85 °C wurde der Farb- und Aromastoff praktisch vollständig auf das Füllgut (Fleischwurstbrät) übertragen. Ein Geleeabsatz wurde nicht beobachtet. Die Hülle ließ sich zudem leicht abziehen, ohne dabei undefiniert zu zerreißen.

Beispiel 4:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß es sich bei dem im Fluidmischer mit Flüssigrauch präparierten Carrageenan-Pulver um einen fraktionierten Pulveransatz handelte, dessen d(0,5)-Wert aus der Partikelgrößenanalyse bei 16 µm lag. Die reduzierte mittlere Partikelgröße ermöglichte bei sonst identischem Gesamtsystemverhalten die Herstellung von Schlauchfolien mit einer geringeren Wandstärke (100 bis 110 µm).

-.-.-

Patentansprüche

1. Mindestens zweischichtige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit
Barrierewirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die in der Lage ist,
einen Nahrungsmittelzusatzstoff aufzunehmen, zu speichern und an das
Nahrungsmittel abzugeben, dadurch gekennzeichnet, daß die innere,
dem Lebensmittel zugewandte Schicht eine Matrix aus einem
organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin,
mindestens einen pulverförmigen organischen Füllstoff, umfaßt, der
mindestens einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittel-
zusatzstoff enthält.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Nahrungsmittelzusatzstoff ein transferierbares, bevorzugt flüssiges,
Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium ist.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der pulverförmige organische Füllstoff den transferierbaren
Nahrungsmittelzusatzstoff unter Quellen in einem Temperaturbereich von
0 bis 40 °C aufnimmt und speichert und ihn dann unter partiellem Lösen
des organischen Füllstoffs bei einer Temperatur im Bereich von mehr als
40 °C bis 100 °C auf das Lebensmittel überträgt.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige organische Füllstoff ein
Naturstoff ist, bevorzugt pulverförmiges Carrageenan, Agar, Sojabohnen-
Protein, Johannisbrotkernmehl, native, destrukturierte und/oder modi-
fizierte Stärke oder eine Mischung davon.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel des pulverförmigen organi-

schen Füllstoffs vor der Zugabe des Nahrungsmittelzusatzstoffs bei einer Dicke der Füllstoffträgerschicht von 60 bis 100 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 20 μm und bei einer Dicke der Füllstoffträgerschicht von 100 bis 200 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 50 μm aufweisen.

5

6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des pulverförmigen organischen Füllstoffs bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Innenschicht, beträgt.

10

7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des partikelförmigen Füllstoffs, beträgt.

15

8. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ein Flüssigrauch ist.

20

9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht der Schlauchfolie eine Polymermatrix enthält, deren Wasserdampfpermeationskoeffizient $P_{\text{H}_2\text{O}}$ im Bereich von 3 bis 20 $\text{g/m}^2 \text{ d}$, liegt.

25

10. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer umfaßt.

11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Vinylacetat-Einheiten in dem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer

30

5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 34 Gew.-%, beträgt.

5 12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymermatrix mindestens ein Compatibilizer zugemischt ist.

10 13. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Compatibilizer aus dem Innenschicht-Matrixmaterial besteht, dem nach einer Peroxidradikalinitiierung zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 Gew.-% eines Compatibilizermoleküls aufgepfropft wurden.

15 14. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Compatibilizer ein mit Maleinsäureanhydrid oder Glycidylmethacrylat gepfropftes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer ist.

20 15. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß an die Füllstoffträgerschicht eine Schicht auf Basis von Polyolefin(en) angrenzt, die als Barrierschicht für Wasserdampf wirkt.

25 16. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid umfaßt, die als Barrierschicht für Sauerstoff wirkt.

30 17. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 als Wursthülle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 319 732 A (VISKASE CORPORATION) 14 June 1989 (1989-06-14) page 4, line 14 - line 52 page 5, line 21 - line 24 page 5, line 43 -page 6, line 9; claims 1-10	1
Y	WO 98 31731 A (CRYOVAC, INC.) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application page 5, line 23 -page 7, line 10 page 28, line 8 -page 29, line 29; claims 1-39	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2004

Date of mailing of the international search report

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.

PCT/EP 03/10500

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 986 957 A (CRYOVAC, INC.) 22 March 2000 (2000-03-22) cited in the application page 3, line 24 -page 4, line 26 page 10, line 22 -page 11, line 36; claims 1-22 ----	1-17
Y	EP 0 597 363 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 18 May 1994 (1994-05-18) the whole document ----	1-17
Y	DE 198 22 979 A (KALLE NALO GMBH & CO.KG) 2 December 1999 (1999-12-02) the whole document ----	1-17
A	WO 00 40093 A (W. YEN) 13 July 2000 (2000-07-13) claims 1-33 ----	1
A	DE 195 00 470 A (HUCKFELDT & THORLICHEN) 11 July 1996 (1996-07-11) the whole document ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200035 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 2000-404182 XP002269026 & JP 2000 139401 A (OSAKA KAGAKU GOKIN KK) , 23 May 2000 (2000-05-23) abstract ----	1
A	EP 0 992 194 A (SUN PRODUCTS MARKETING UND MANUFACTURING AG) 12 April 2000 (2000-04-12) cited in the application claims 1-9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10500

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 319732	A	14-06-1989	US 4784863 A	15-11-1988
			US 4915963 A	10-04-1990
			AU 2517588 A	01-06-1989
			CA 1328768 C	26-04-1994
			DK 635188 A	31-05-1989
			EP 0319732 A1	14-06-1989
			FI 885233 A	31-05-1989
			JP 1168229 A	03-07-1989
			NZ 226950 A	26-10-1990
			US 5047253 A	10-09-1991
			ZA 8808579 A	30-08-1989
WO 9831731	A	23-07-1998	AT 238377 T	15-05-2003
			AU 6031998 A	07-08-1998
			BR 9806970 A	21-03-2000
			CN 1250456 T	12-04-2000
			DE 69813773 D1	28-05-2003
			EP 0954545 A1	10-11-1999
			ES 2195314 T3	01-12-2003
			JP 2002514983 T	21-05-2002
			NZ 336722 A	23-02-2001
			US 2001008658 A1	19-07-2001
			WO 9831731 A1	23-07-1998
EP 986957	A	22-03-2000	EP 0986957 A1	22-03-2000
			JP 2000095285 A	04-04-2000
			US 2003031765 A1	13-02-2003
EP 597363	A	18-05-1994	DE 4238127 A1	19-05-1994
			AT 138852 T	15-06-1996
			DE 59302815 D1	11-07-1996
			DK 597363 T3	07-10-1996
			EP 0597363 A1	18-05-1994
			ES 2087633 T3	16-07-1996
			JP 6198710 A	19-07-1994
DE 19822979	A	02-12-1999	DE 19822979 A1	02-12-1999
			AT 257166 T	15-01-2004
			AU 4144699 A	13-12-1999
			WO 9961524 A1	02-12-1999
			EP 1102814 A1	30-05-2001
			HU 0102392 A2	28-12-2001
			JP 2002516372 T	04-06-2002
			PL 344485 A1	05-11-2001
WO 0040093	A	13-07-2000	US 6589615 B1	08-07-2003
			AU 2398000 A	24-07-2000
			CA 2358255 A1	13-07-2000
			EP 1164856 A1	02-01-2002
			WO 0040093 A1	13-07-2000
DE 19500470	A	11-07-1996	DE 19500470 A1	11-07-1996
			AT 179574 T	15-05-1999
			CA 2209713 A1	18-07-1996
			DE 59505865 D1	10-06-1999
			WO 9621359 A1	18-07-1996
			EP 0802735 A1	29-10-1997
			US 5992345 A	30-11-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000139401 A	23-05-2000	NONE	
EP 992194 A	12-04-2000	DE 19846305 A1	13-04-2000
		AT 231344 T	15-02-2003
		AU 755270 B2	05-12-2002
		AU 5350899 A	13-04-2000
		CZ 9903546 A3	14-11-2001
		DE 59904079 D1	27-02-2003
		DK 992194 T3	07-04-2003
		EP 0992194 A1	12-04-2000
		ES 2189331 T3	01-07-2003
		JP 2000116365 A	25-04-2000
		NO 994871 A	10-04-2000
		PL 335900 A1	10-04-2000
		US 6200613 B1	13-03-2001
		ZA 9906366 A	13-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10500

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 319 732 A (VISKASE CORPORATION) 14. Juni 1989 (1989-06-14) Seite 4, Zeile 14 - Zeile 52 Seite 5, Zeile 21 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 43 - Seite 6, Zeile 9; Ansprüche 1-10	1
Y	WO 98 31731 A (CRYOVAC, INC.) 23. Juli 1998 (1998-07-23) In der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 23 - Seite 7, Zeile 10 Seite 28, Zeile 8 - Seite 29, Zeile 29; Ansprüche 1-39	1-17

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10500

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 986 957 A (CRYOVAC, INC.) 22. März 2000 (2000-03-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 24 -Seite 4, Zeile 26 Seite 10, Zeile 22 -Seite 11, Zeile 36; Ansprüche 1-22	1-17
Y	EP 0 597 363 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 18. Mai 1994 (1994-05-18) das ganze Dokument	1-17
Y	DE 198 22 979 A (KALLE NALO GMBH & CO.KG) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) das ganze Dokument	1-17
A	WO 00 40093 A (W. YEN) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Ansprüche 1-33	1
A	DE 195 00 470 A (HUCKFELDT & THORLICHEN) 11. Juli 1996 (1996-07-11) das ganze Dokument	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200035 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A92, AN 2000-404182 XP002269026 & JP 2000 139401 A (OSAKA KAGAKU GOKIN KK) , 23. Mai 2000 (2000-05-23) Zusammenfassung	1
A	EP 0 992 194 A (SUN PRODUCTS MARKETING UND MANUFACTURING AG) 12. April 2000 (2000-04-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/10500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 319732 A	14-06-1989	US 4784863 A US 4915963 A AU 2517588 A CA 1328768 C DK 635188 A EP 0319732 A1 FI 885233 A JP 1168229 A NZ 226950 A US 5047253 A ZA 8808579 A	15-11-1988 10-04-1990 01-06-1989 26-04-1994 31-05-1989 14-06-1989 31-05-1989 03-07-1989 26-10-1990 10-09-1991 30-08-1989
WO 9831731 A	23-07-1998	AT 238377 T AU 6031998 A BR 9806970 A CN 1250456 T DE 69813773 D1 EP 0954545 A1 ES 2195314 T3 JP 2002514983 T NZ 336722 A US 2001008658 A1 WO 9831731 A1	15-05-2003 07-08-1998 21-03-2000 12-04-2000 28-05-2003 10-11-1999 01-12-2003 21-05-2002 23-02-2001 19-07-2001 23-07-1998
EP 986957 A	22-03-2000	EP 0986957 A1 JP 2000095285 A US 2003031765 A1	22-03-2000 04-04-2000 13-02-2003
EP 597363 A	18-05-1994	DE 4238127 A1 AT 138852 T DE 59302815 D1 DK 597363 T3 EP 0597363 A1 ES 2087633 T3 JP 6198710 A	19-05-1994 15-06-1996 11-07-1996 07-10-1996 18-05-1994 16-07-1996 19-07-1994
DE 19822979 A	02-12-1999	DE 19822979 A1 AT 257166 T AU 4144699 A WO 9961524 A1 EP 1102814 A1 HU 0102392 A2 JP 2002516372 T PL 344485 A1	02-12-1999 15-01-2004 13-12-1999 02-12-1999 30-05-2001 28-12-2001 04-06-2002 05-11-2001
WO 0040093 A	13-07-2000	US 6589615 B1 AU 2398000 A CA 2358255 A1 EP 1164856 A1 WO 0040093 A1	08-07-2003 24-07-2000 13-07-2000 02-01-2002 13-07-2000
DE 19500470 A	11-07-1996	DE 19500470 A1 AT 179574 T CA 2209713 A1 DE 59505865 D1 WO 9621359 A1 EP 0802735 A1 US 5992345 A	11-07-1996 15-05-1999 18-07-1996 10-06-1999 18-07-1996 29-10-1997 30-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000139401 A	23-05-2000	KEINE	
EP 992194 A	12-04-2000	DE 19846305 A1	13-04-2000
		AT 231344 T	15-02-2003
		AU 755270 B2	05-12-2002
		AU 5350899 A	13-04-2000
		CZ 9903546 A3	14-11-2001
		DE 59904079 D1	27-02-2003
		DK 992194 T3	07-04-2003
		EP 0992194 A1	12-04-2000
		ES 2189331 T3	01-07-2003
		JP 2000116365 A	25-04-2000
		NO 994871 A	10-04-2000
		PL 335900 A1	10-04-2000
		US 6200613 B1	13-03-2001
		ZA 9906366 A	13-04-2000